

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002760

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/68  
G03F 7/004  
G03F 7/029  
G03F 7/038

(21)Application number : 2000-109518

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 11.04.2000

(72)Inventor : AKITA YASUHIRO  
HAYASHI NORIYA  
HAYASHI TATSUNORI

(30)Priority

Priority number : 11116269 Priority date : 23.04.1999 Priority country : JP

**(54) HARDENED COMPOSITION OF RESIN CONTAINING ENERGY RAY- SHIELDING MATERIAL BY IRRADIATION WITH ENERGY RAY, AND HARDENING METHOD**

(57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a light-sensitive resin composition enabling the chain hardening by using a visual light or an ultraviolet laser beam as a light source, and further to provide a hardening method thereof.

**SOLUTION:** This light-sensitive resin composition capable of being chain-hardened when the resin is irradiated with a visual light or an ultraviolet laser beam by hardening the resin regardless of the presence or absence of an energy ray-shielding material in the resin by generating a cation in the interior of the resin, allowing a chain reaction for degrading a heat or light-degradable hardening accelerator to be accompanied therewith, and chain-hardening the resin by the energy of the heat of the reaction and the energy of the cation, contains specific amounts of (a) a cationic polymerization photoinitiator, (b) a heat and light-degrading type hardening accelerator and (c) one or more kinds of compounds for making a compound into the high molecular weight one by a cation polymerization or a crosslinking reaction.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 01.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2760

(P2001-2760A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 G 59/68

C 0 8 G 59/68

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 Z

7/029

7/029

7/038

5 0 3

7/038

5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-109518(P2000-109518)

(22) 出願日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-116269

(32) 優先日 平成11年4月23日(1999.4.23)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 秋田 靖浩

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72) 発明者 林 宣也

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72) 発明者 林 辰憲

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 エネルギー線遮蔽物含有樹脂のエネルギー線照射による樹脂硬化組成物、及び硬化方法

(57) 【要約】

【課題】 可視光又は紫外線レーザー光を光源とすることにより連鎖硬化を可能とする高感度の感光性樹脂組成物及び硬化方法を提供すること。

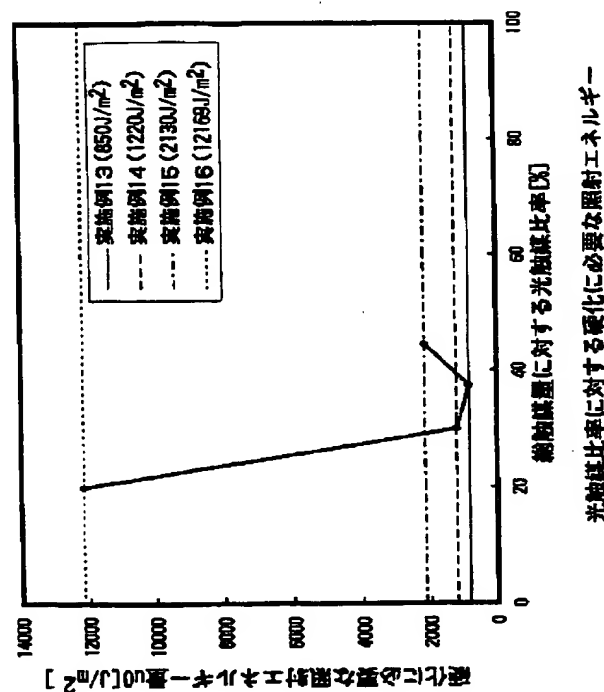
【解決手段】 可視光線又は紫外線レーザー光を照射した際、樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより樹脂内にエネルギー線遮蔽物の存在の有無に関わらず連鎖硬化するようにした感光性樹脂組成物において、特定量の

(a) 光カチオン重合開始剤

(b) 熱・光分解型硬化促進剤

(c) カチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物1種以上

を含有することを特徴とする上記感光性樹脂組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可視光線を照射した際、樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発

(a) 光カチオン重合開始剤

(b) 熱・光分解型硬化促進剤

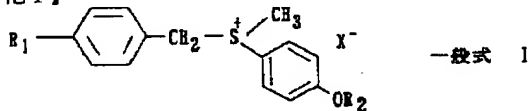
(c) カチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物 1 種以上

を含有することを特徴とする上記感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 光カチオン重合開始剤が、樹脂硬化を可能とするものであって、近紫外から可視域に吸収をもつ光カチオン重合開始剤及び熱と光の双方で重合を開始させる熱・光分解型硬化促進剤を成分とする 2 元系以上からなる光重合開始剤である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 熱・光分解型硬化促進剤が下記一般式 I 又は I I で示されるスルホニウム塩の少なくとも 1 種を含む化合物である請求項 1 又は 2 に記載された感光性樹脂組成物。

## 【化 1】



(a) 光カチオン重合開始剤

(b) 熱・光分解型硬化促進剤

(c) カチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物 1 種以上

を含有することを特徴とする上記感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 He-Cd レーザ (325 nm)、固体 Nd レーザ (355 nm)、Ar<sup>+</sup> レーザ (351 nm) 等の紫外線レーザ光にて、光造形等の微細加工可能な請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 熱・光分解型硬化促進剤が下記一般式 I I 又は I V で示されるオニウム塩の少なくとも 1 種を含む化合物である請求項 4 又は 5 に記載された感光性樹脂組成物。

## 【化 2】

生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより樹脂内にエネルギー線遮蔽物の存在の有無に関わらず連鎖硬化するようにした感光性樹脂組成物において、

0. 1 ~ 2. 0 重量部

0. 9 ~ 4. 0 重量部

100 重量部

(ただし、一般式 I 又は I I において、X<sup>-</sup> は B

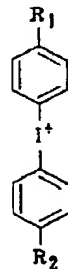
F<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>1</sub> はH、CH<sub>3</sub> 又はNO<sub>2</sub> を表し、R<sub>2</sub> はH、CH<sub>3</sub> C(O) 又はCH<sub>3</sub> OC(O) を表す。)

【請求項 4】 紫外線レーザ光照射した際、樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより連鎖硬化するようにした感光性樹脂組成物において、

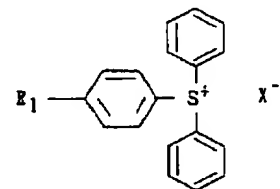
0. 3 ~ 1. 7 重量部

1. 0 ~ 2. 4 重量部

100 重量部



(III)



(IV)

(ただし、一般式 I 又は I I において、X<sup>-</sup> は B

F<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>1</sub> はH、CH<sub>3</sub> 又はNO<sub>2</sub> を表し、R<sub>2</sub> はH、CH<sub>3</sub> C(O) 又はCH<sub>3</sub> OC(O) を表す。)

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載された感

光性樹脂組成物を硬化させてなる樹脂材料又は成形物。

【請求項 8】 エネルギー線遮蔽物を含有する請求項 1～6 のいずれかに記載された感光性樹脂組成物を可視光線又は紫外線レーザー光線硬化反応を利用して硬化させてなる樹脂材料又は成形物。

【請求項 9】 可視光線又は紫外線レーザー光を照射して樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより樹脂内にエネルギー線遮蔽物の存在の有無に関わらず連鎖硬化することを特徴とする感光性樹脂組成物の連鎖硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外光から可視光までの活性光線に対して高感度の、特に可視光線又は紫外線レーザー光照射により、例えば、He-Cd レーザ（325nm）により迅速に硬化する樹脂組成物、硬化方法および成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報記録分野や情報関連分野において用いられている光硬化性樹脂については、従来から慣用されている紫外線に代えて可視光線又は紫外線レーザー光を用いる光重合反応による硬化方法が盛んに検討されている。しかしながら、可視光線等のエネルギー線は、樹脂を透過する過程での減衰や、感光波長を有する物質の光吸収作用により、エネルギー線の到達する表層数  $\mu\text{m}$  ～数 mm 程度を硬化するのに限られるので、上記硬化方法はフォトリソ、コーティング、塗料、接着剤等の分野に主に適用され、可視光照射部位のみが硬化するという特徴を有していた。例えば、東洋インキ製造（株）の可視光感光性組成物（特開平 4-181944 号公報）や花王（株）の熱-光カチオン重合性組成物およびそれを用いる重合画像の成形方法（特開平 4-104157 号公報）等に開示されている。

【0003】 一方、レーザー光に感光する樹脂マトリクスとして、アクリル系樹脂とエポキシ樹脂を併用するものが多く、アクリル樹脂を含有するため耐熱性が低い特徴を有していた。例えば、DuPont（株）の光硬化性エポキシ樹脂組成（米国特許第 5707780 A 号明細書）や光硬化樹脂組成の光造形方法（米国特許第 5002855 号明細書）等に開示されている。これまで、紫外線および可視線エネルギーをトリガーとし、光カチオ

(a) 光カチオン重合開始剤

0.1～2.0 重量部、好ましくは 0.4～1.2 重量部

(b) 熱・光分解型硬化促進剤

0.9～4.0 重量部、好ましくは 1.2～2.4 重量部

(c) カチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物 100 重量部

を含有することを特徴とする上記感光性樹脂組成物〔以下組成物（1）という〕。

ン触媒および熱・光触媒を連鎖的に反応させ、エポキシオリゴマーを遮蔽物の有無に関わらず、深度方向に硬化させる技術を確立してきた。しかしながら、レーザー光利用による微細造形を必要とする分野では、熱・光触媒によるエポキシオリゴマー硬化時に細部のにじみ、ゆがみが発生する問題があった。また、エネルギー線を遮断する物質（フィラー等）を含む樹脂は、エネルギー線の透過阻害（極端な減衰が発生したのと同様）が生じるため、硬化不能になる問題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の紫外線（UV）等のエネルギー線硬化樹脂の連鎖硬化反応においては、UV の人体への悪影響があること及び高価な硬化装置が必要であること等の問題点があるので、本発明者らは可視光線を用いかつエネルギー線の遮蔽性の高い物質、例えば、カーボン、炭素繊維（CF）のような無機フィラーが存在する場合でも効率的な連鎖硬化を可能とする感光性樹脂組成物とその硬化方法の開発に鋭意努力した結果、特定の配合組成物が有効であるとの知見を得て本発明に到達したものである。更に本発明者らは、従来の紫外線レーザー光に対する効率的なエポキシ樹脂連鎖硬化を可能とする感光性樹脂組成物とその硬化方法の開発に鋭意努力した結果、特定の配合組成物が微細造形性、耐熱性に有効であるとの知見を得て本発明に到達したものである。

【0005】 すなわち、本発明は、可視光を光源とすることで人体に無害でかつ安価な装置により連鎖硬化を可能とするような感光性樹脂組成物とその硬化方法、並びにその硬化方法によって得られる樹脂材料又は成形体を提供することを目的とする。更に、本発明は、耐熱性に優れる感光性エポキシ樹脂組成物とその硬化方法、並びにその硬化方法によって得られる樹脂材料又は成形体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は下記の各発明によって達成することができる：

(1) 可視光線を照射した際、樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより樹脂内にエネルギー線遮蔽物の存在の有無に関わらず連鎖硬化するようにした感光性樹脂組成物において、

10

20

30

40

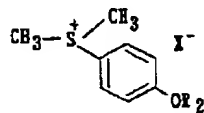
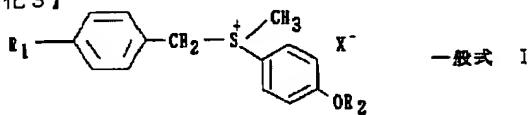
50

【0007】(2) 光カチオン重合開始剤が、樹脂硬化を可能とするものであって、近紫外から可視域に吸収をもつ光カチオン重合開始剤及び熱と光の双方で重合を開始させる熱・光分解型硬化促進剤を成分とする2元系以上からなる光重合開始剤である上記(1)に記載の感光性樹脂組成物。

【0008】(3) 熱・光分解型硬化促進剤が下記一般式I又はIIで示されるスルホニウム塩の少なくとも1種を含む化合物である上記(1)又は(2)に記載された感光性樹脂組成物。

【0009】

【化3】



(a) 光カチオン重合開始剤

(b) 熱・光分解型硬化促進剤

(c) カチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物1種以上

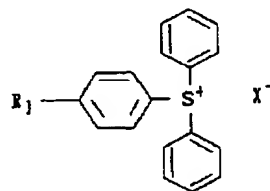
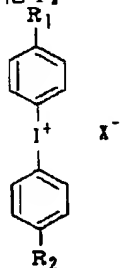
を含有することを特徴とする上記感光性樹脂組成物〔以下組成物(4)という〕。

【0012】(5) He-Cdレーザ(325nm)、固体Ndレーザ(355nm)、Ar<sup>+</sup>レーザ(351nm)等の紫外線レーザ光にて、光造形等の微細加工可能な上記(4)に記載の樹脂組成物。

【0013】(6) 熱・光分解型硬化促進剤が下記一般式III又はIVで示されるオニウム塩の少なくとも1種を含む化合物である上記(4)又は(5)に記載された感光性樹脂組成物。

【0014】

【化4】



【0015】(ただし、一般式I又はIIにおいて、X

【0010】(ただし、一般式I又はIIにおいて、X<sup>-</sup>はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又はNO<sub>2</sub>を表し、R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>C(O)又はCH<sub>3</sub>OC(O)を表す。)

【0011】(4) レーザ照射した際、樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより連鎖硬化するようにした感光性樹脂組成物において、

0.3~1.7重量部

1.0~2.4重量部

100重量部

X<sup>-</sup>はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>又はSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>又はNO<sub>2</sub>を表し、R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>C(O)又はCH<sub>3</sub>OC(O)を表す。)

【0016】(7) 上記(1)~(6)のいずれかに記載された感光性樹脂組成物を硬化させてなる樹脂材料又は成形物。

【0017】(8) エネルギー線遮蔽物を含有する上記(1)~(6)のいずれかに記載された感光性樹脂組成物を可視光線又は紫外線レーザ光硬化反応を利用して硬化させてなる樹脂材料又は成形物。

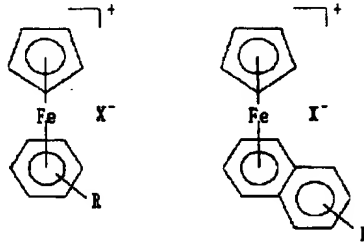
【0018】(9) 可視光線又は紫外線レーザ光を照射して樹脂内部にカチオンを発生させて樹脂の硬化を行い、その硬化反応熱により熱・光分解型硬化促進剤を分解させてカチオンを発生させる連鎖反応を伴い、樹脂組成中の反応熱エネルギー及びカチオンのエネルギーにより樹脂内にエネルギー線遮蔽物の存在の有無に関わらず連鎖硬化することを特徴とする感光性樹脂組成物の連鎖硬化方法。

【0019】本発明は、以上のような構成により、可視領域の光エネルギー又はHe-Cdレーザ(325nm)のような紫外線レーザ光エネルギーで樹脂硬化をトリガして樹脂の硬化エネルギーに基づき連鎖的に深部まで硬化することができ、微細な造形物の作成も可能である。また、樹脂成形物中に、フィラー、強化繊維等のエ

エネルギー線を遮蔽する素材が含まれる場合でも、樹脂の硬化熱はそれを回り込むから障害をうけず、成形物の深部や陰部までも連鎖的に硬化されるという効果が奏せられる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明における光カチオン重合開始剤(a)とは、可視光線によりルイス酸またはプロトン酸を発生しうるものを言う。この光カチオン重合開始剤は、可視光線的作用により、発生した酸が共存する熱・光分解型硬化促進剤と反応し、一部はカチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物とも反応する。本発明における(a)成分の光カチオン重合開始剤としては、近紫外から可視域に吸収を持つもので化合物であれば、すべて本発明において有効に使用することができる。



一般式 V

一般式 VI

【0023】ただし、上記式中、 $X^-$  は  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$  又は  $SbF_6^-$  を表し、Rはアルキル基を表す。

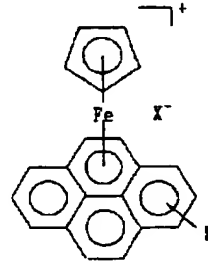
【0024】上記組成物(1)中における光カチオン重合開始剤の含有量は、上記カチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物100重量部に対して0.1~2.0重量部であり、好ましくは0.4~1.2重量部である。0.1重量部より少ないと硬化反応が進行せず、2.0重量部を超えると硬化生成物の硬度が低下してゲル状となる。上記組成物(4)中における光カチオン重合開始剤の含有量は、上記カチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物100重量部に対して0.3~1.7重量部、好ましくは0.9~1.0重量部である。0.3重量部より少ないと硬化反応が進行せず、1.7重量部を超えると硬化生成物の硬度が低下してゲル状となる。

【0025】本発明における熱・光分解型硬化促進剤(b)とは、熱エネルギーまたは光エネルギーにより分解し、ルイス酸あるいはプロトン酸を発生しうるものを言う。この熱・光分解型硬化促進剤は硬化反応熱及び光エネルギー線的作用により、発生した酸が共存するカチオン重合または架橋反応により高分子量化する化合物と反応する。本発明における(b)成分の熱・光分解型硬化促進剤としては一般式I又はIIで示される公知のスルホニウム塩の少なくとも1種を含む化合物を、全て本発明

【0021】このような光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩タイプ、ヨードニウム塩タイプ、ホスホニウム塩タイプ、スルホニウム塩タイプのようなオニウム塩タイプ、ピリジニウム塩タイプ、鉄-アレーン化合物タイプ、スルホン酸エステルタイプ等の化合物が挙げられるが、これらの化合物は単独でも或いは2種以上を混合して用いることもできる。なかでも下記一般式V~VIIで表される鉄・アレーン錯体系は可視光領域(400~500nm)に吸収を持つカチオン重合開始剤であり、配位子交換を経てエポキシ重合を行うという理由で好ましい。一般式V~VIIで表される化合物はほぼ同様の機能を有する。

#### 【0022】

#### 【化5】



一般式 VII

において用いることができる。更に本発明においては、上記熱・光分解型硬化促進剤としては、一般式I~IVの化合物のほかにベンジルスルホニウム塩やホスホニウム塩等任意のオニウム塩を用いることができる。特に、ピレニルホスホニウム塩は、ピレニルメチルカチオン生成効率がよい。

【0026】上記の熱・光分解型硬化促進剤は、単独でも或いは2種以上を混合して用いてもよい。そして、上記組成物(1)においては、その含有量は前記カチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物100重量部に対して、0.9~4.0重量部であり、好ましくは1.2~2.4重量部である。0.9重量部より少ないと硬化反応が進行せず、また4.0重量部より多いと硬化生成物の発泡が多くなる。また、上記組成物(4)においては、その含有量は前記カチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物100重量部に対して、1.0~2.4重量部、好ましくは1.6~1.7重量部である。1.0重量部より少ないと硬化反応が進行せず、また2.4重量部より多いと硬化生成物の発泡が多くなる。

【0027】本発明におけるカチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物(c)としては、従来公知の化合物が全て本発明に使用し得るが、特にエポキシ化合物が有用なものとして挙げられる。エポキシ化合物としては、例えば特開昭58-184943、特開昭59-

43018、特開昭63-15817、特開昭64-56721及び特開昭64-85949号各公報等に記載されている化合物が有用であり、その代表的具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等の1官能性エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ等の含複素環エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；o-アリルフェノールノボラック化合物とエピクロロヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルト位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；シッフ系化合物、スチルベン化合物及びアゾベンゼン化合物のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；

(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ヒドロキシイソプロピル)シクロヘキサンとエピクロロヒドリンとの反応生成物等の含フッ素脂環式、芳香環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0028】本発明におけるカチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物のうち、本発明に特に好ましく用いられるものは、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル樹脂〔旭チバ(株)社製：商品名アララダイトAER-260〕、レゾルシンジグリシジルエーテル樹脂〔ナガセ化成工業(株)社製：商品名デナコールEX-201〕である。さらに脂環式エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〔ダイセル化学工業(株)社製：商品名セロキサイド2021p〕、3, 4-エポキシシクロヘキシルペンチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ユニオン・カーバイド社製：商品名UVR-6128)、グリセロールポリグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製：商品名デナコールEX-314〕、グリセロールポリグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製：商品名デナコールEX-314〕、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製：商品名デナコールEX-211〕を適宜添加するのが好ましい。

【0029】本発明の感光性樹脂組成物は、無溶媒または適当な溶剤に溶解して感光液となす。溶剤としては、ジブチルフタレート、グリコールのエーテルおよびエステル、スチレン、フェノール類等を用いる。感光液に適

宜、ガラス・炭素繊維等エネルギー線遮蔽物、各種フィルター等を添加しても良い。

【0030】このようにして得られた感光性材料を用いて、本発明の光硬化反応を引き起こすのは、以下の方法による。すなわち、本発明の感光材料の必須成分である光カチオン重合開始剤に対し活性なエネルギー線であり、好ましくは、300~800nm、より好ましくは350~600nmの範囲の波長を有する近紫外-可視光線を照射するのが好ましい。上述のエネルギー線の露光光源としては、例えばカーボンアークランプ、超高圧水銀灯、水銀-キセノンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の非コヒーレント光を発する光源から、色ガラスフィルター、溶液フィルター等を用いて所要の波長を取り出して使用することができる。更に、上記組成物(4)に対しては、活性エネルギー線として、He-Cdレーザ(325nm)、固体Ndレーザ(355nm)、Ar<sup>+</sup>レーザ(351nm)等の紫外線レーザ光を用いるのが好ましい。

【0031】本発明の感光性樹脂組成物においては、特に(a)成分の光カチオン重合開始剤として一般式Vで表されるような鉄-アレーン系化合物〔IRGACURE-261(日本チバガイギー社製商品名)〕と(b)成分の熱・光分解型硬化促進剤として一般式Iで表されるようなスルホニウム塩を用い(c)成分のカチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物として脂環式エポキシ樹脂、例えば3, 4-エポキシシクロメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートに配合して感光液とする態様が比較的粘度も低く実用性の点で好ましい。

【0032】更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、特に(a)成分の光カチオン重合開始剤としてスルホニウム塩系化合物〔DAICAT-11(ダイセル化学工業社製商品名)〕と(b)成分の熱・光分解型硬化促進剤として一般式Iで表されるようなスルホニウム塩を用い(c)成分のカチオン重合又は架橋反応により高分子量化する化合物として脂環式エポキシ樹脂、例えばレゾルシンジグリシジルエーテル〔デナコールEX-201(ナガセ化成工業社製商品名)〕やビスフェノールA型ジグリシジルエーテル樹脂〔旭チバ(株)社製：商品名アララダイトAER-260〕に配合して感光液とするのが高耐熱性において好ましい。

【0033】また、上記の樹脂組成物に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〔ダイセル化学工業(株)社製：商品名セロキサイド2021p〕、3, 4-エポキシシクロヘキシルペンチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ユニオン・カーバイド社製：商品名UVR-6128)、グリセロールポリグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製：商品名デナコ

ール EX-314)、グリセロールポリグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製:商品名デナコール EX-314)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業(株)社製:商品名デナコール EX-211)、光増感剤、反応性希釈剤、光鋭感剤等慣用される添加剤を1種以上添加することができる。

【0034】更には、上記の樹脂組成物に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、エネルギー線遮蔽性物質〔例えば炭素及び炭素繊維(短繊維、長繊維、連続繊維、カーボクロス等)、無機フィラー、金属粉等〕及び各種フィラー、有機成分、光増感剤、反応性希釈剤、光鋭感剤等慣用される添加剤を1種以上添加することができる。

【0035】更に本発明者らは、複雑で高価な硬化装置が不要で、短時間で硬化し、樹脂硬化開始時間を任意にコントロールでき、溶媒を必要としないFRP特にCFRPの製造方法について鋭意研究した結果、本発明の上記特定の樹脂組成物をマトリクス樹脂として用いてこれを繊維に含浸させた後、本発明の新規樹脂硬化機構、及び樹脂硬化方法を利用して、人体に無害な可視光線によりFRP及びCFRPを硬化させるFRP及びCFRPの製造方法、及びかかる製造物、例えばプリプレグ、積層板等を開発するのに成功したものである。

【0036】また、本発明を用いたFRPは、強化繊維として炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維など通常のFRPの強化繊維として使用されているものはいずれの繊維も使用することができるし、繊維の形態も一方向に揃えたもの及び織物及び編み物などいかなる形態のものであっても差し支えない。さらに炭素繊維とガラス繊維あるいは炭素繊維とこれらのハイブリットでも良く、特に制限されるものではない。

【0037】以下に後述の実施例12~16により得られたデータに基づく図1及び図2につき説明する。図1は下記実施例13~16における、総触媒量に対する光触媒比率と硬化に必要な照射エネルギーとの関係を示すグラフであり、最適光触媒量を表し、これが本発明の基本となる。ここで、総触媒量とは、光開始剤がまず光に対して反応するが、深度方向の硬化には、別途添加してある熱光触媒の反応を利用するので、この光熱触媒量+光触媒量の総量をいい、光触媒比率は、該総量に対する光触媒量の割合を意味する。一方、縦軸の硬化に必要な照射エネルギー量は、この場合樹脂の感度を表し、単位面積当たりどれだけのエネルギー量以上の光を照射すると樹脂が硬化するかということを示している。

【0038】図2は上記図1の結果を導くための測定データ(実施例13~16)である。樹脂の硬化特性を表すパラメータとして、光吸収係数 $\alpha$ 〔1/m〕および臨

界硬化エネルギー密度 $u_g$ 〔J/m<sup>2</sup>〕があり、この二つの値は、光硬化樹脂に固有の値であって実測によって求められる。樹脂に入射した光は、ランベルトの法則により、そのエネルギーは、深さに対して指数関数的に減衰するが、このとき $\alpha$ は指数関数の係数であり光の減衰の程度を表す。 $\alpha$ が大きいと光の減衰が大きく、光を照射しても硬化の深さが浅くなってしまふことを意味する。本発明においては、遮蔽物があっても硬化するので $\alpha$ の定義は適用されない。一方、 $u_g$ については、樹脂はある一定のエネルギーが与えられると硬化するので、この硬化に必要な最低限のエネルギーを単位面積当たりで換算したものを臨界硬化エネルギー密度 $u_g$ と呼んでいる。樹脂に異なる入射エネルギー密度 $u_0$ の光を照射し、直線状の造形物を複数本作成し、得られた造形物の高さ $Z_g$ を計測し、横軸に $u_0$ 、縦軸に $Z_g$ を取って片対数グラフにプロットしたものが図2である。次式で表される、この点列の近似曲線

【数式1】 $Z_g = a \cdot \ln(u_g) + b$  (これが図2中の式に相当する)

を求め、この係数 $a$ 、 $b$ を用いて、

【数式2】 $\alpha = 1/a$

$u_g = \exp(-b/a)$

より $\alpha$ 、 $u_g$ を求めることができる。

【0039】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されない。

(実施例1)セロキサイド2021P〔ダイセル化学工業(株)製商品名:脂環式エポキシ樹脂3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〕100重量部に対し、サンエイDSI-80L〔三新化学(株)製商品名:カチオン系熱・光重合開始剤;一般式I〕1.75重量部、IRGACURE-261〔日本チバガイギー(株)製商品名:光カチオン重合開始剤;鉄-アレーン系一般式V〕0.75重量部を配合し感光液とした。この感光液をガラス容器( $\phi 10\text{mm} \times H 40\text{mm}$ )に40mmの高さまで注入した。次いで300Wのキセノンランプを光源に用い、色ガラスフィルター(Y-44+S-50)を通した可視光を照射距離11.5cmの高さから約15分間照射した。照射後、ガラス容器の樹脂は完全に硬化し、樹脂の肉厚はガラス容器の限界である40mm(最大測定値)であった。

【0040】(実施例2~10及び比較例1~2)表1に示す樹脂組成で試験を行う以外は、実施例1と同様の条件にて試験を行った。

【0041】

【表1】



表1 2元系光開始剤の配合比と樹脂硬化状態の一覧表

	重量部比率 (セロキサイド2021P 100gに対して)		硬化状態
	SI-80L [g]	IRGACURE-261 [g]	
実施例2	1.2	0.8	●
実施例3	1.5	1.0	●
実施例4	1.8	1.2	○
実施例5	1.4	0.6	◎
実施例6	2.1	0.9	◎
実施例7	1.6	0.4	○
実施例8	2.0	0.5	▲
実施例9	2.4	0.6	▲
実施例10	0.9	2.1	●
比較例1	2.5	0.0	×
比較例2	0.0	2.5	△

硬化状態の判定基準: ◎ 40mm完全硬化

○ 40mm完全硬化 (ひび割れ有り)

● 40mm完全硬化 (低粘度)

▲ 40mm完全硬化 (発泡)

△ 内部未硬化 (表層 1mm程度硬化)

× 未硬化

【0042】(比較例1)セロキサイド2021P [ダイセル化学工業(株)製:脂環式エポキシ樹脂3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート] 100重量部に対し、サンエイドSI-80L [三新化学(株)製:カチオン系熱・光重合開始剤;一般式I] 2.50重量部を配合し感光液とした。この感光液をガラス容器(φ10mm×H40mm)に40mmの高さまで注入した。次いで300Wのキセノンランプを光源に用い、色ガラスフィルター(Y-44+S-50)を通した可視光を照射距離11.5cmの高さから約15分間照射した。照射後、ガラス容器の樹脂は、表1に示すように硬化しておらず、光照射前と同様の粘度であった。

【0043】(比較例2)セロキサイド2021P [ダイセル化学工業(株)製:脂環式エポキシ樹脂3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート] 100重量部に対し、IRGACURE-261 [日本チバガイギー(株)製:光カチオン重合開始剤;鉄-アレーン系] 2.50重量部を配合し感光液とした。この感光液をガラス容器(φ

10mm×H40mm)に40mmの高さまで注入した。次いで300Wのキセノンランプを光源に用い、色ガラスフィルター(Y-44+S-50)を通した可視光を照射距離11.5cmの高さから約15分間照射した。照射後、ガラス容器の樹脂は、表1に示すように表層約1mm程度のみ硬化し、表層以外は光照射前と同様の粘度であった。

【0044】(実施例10)実施例1と同様の樹脂組成を調製したものをマトリクス樹脂とし、これを30φのCFクロスに含浸させてプリプレグを作成した。このプリプレグを5枚積層(約3mm)し、可視光照射を照射距離3.0cmの高さから約20分間照射した以外は、実施例1と同様の条件で試験を行った。可視光照射後、積層板は完全に硬化し、CFRPを得た。

【0045】(実施例11)実施例10と同様のプリプレグを10枚積層したものを作製した。これに光源を280Wメタルハライドランプに変更し、色ガラスフィルターを通して17cmの高さから可視光線を10分間照射したところ、積層板は完全に硬化し、CFRPを得た。

【0046】（実施例12）表3に示されるように、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル樹脂〔旭チバ（株）社製：商品名アラルダイトAER-260〕74.8重量部、グリセロールポリグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業（株）社製：商品名デナコールEX-314〕12.9重量部、およびネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル〔ナガセ化成工業（株）社製：商品名デナコールEX-211〕9.6重量部に、サンエイDSI-80L〔三新化学（株）製商品名：カチオン系熱・光重合開始剤；一般式I I I〕1.70重量部、DAICAT-11〔ダイセル化学工業（株）製商品名：光カチオン重合開始剤；カチオン系光重合開始剤〕1.0重量部を配合し感光液とした。

【0047】この感光液の特性を、波長325nmのHe-Cdレーザ光のレーザパワーを変化させてレーザ走査を行い、TMP（トリプロピレングリコールモノメチルエーテル）で未硬化部分を洗い流し、硬化部分の高さを実測することで、感光液の臨界硬化エネルギー密度〔J/m<sup>2</sup>〕を求めた。結果を図1に示した。さらに樹脂の耐熱温度は、ASTM D648「硬化プラスチックの荷重たわみ温度試験」にもとづき試験を行った。結果を表2にまとめた。

【0048】（実施例13～16）表3に示す樹脂組成で試験を行う以外は、実施例12と同様の条件にて試験を行った。結果は表2にまとめた。各実施例において、総触媒量に対する光触媒比率を横軸にとり（%）、硬化に必要な照射エネルギー量（縦軸）との関係を求め図2に示した。

【0049】

【表2】

表2

	硬化エネルギー密度 $U_E$ [J/m <sup>2</sup> ]	熱変形温度 [℃]
実施例12	9.75E+03	74 (*81)
実施例13	8.50E+02	—
実施例14	1.22E+03	—
実施例15	2.13E+03	—
実施例16	1.22E+04	—
実施例17	2.07E+02	182 (*200)
比較例3	6.66E+01	76

\* 造形物を120℃、1時間加熱処理後

【0050】

【表3】

表3 光造形用樹脂組成

Composition	実施例12 Mix %	実施例13 Mix %	実施例14 Mix %	実施例15 Mix %	実施例16 Mix %	実施例17 Mix %	比較例3 Mix %
IBGACURE 2958							2.7
トリフェノールエポキシ樹脂							10.2
トリフェノールエポキシ樹脂							9.1
UVI-6980							2.1
Araldite AER-260	74.8	58.4	76.1	74.7	76.1		
Denacol EX-314	12.9	99.0	12.3	12.7	12.3		75.8
Denacol EX-211	9.6		9.2	9.6	9.2		
DAICAT-11	1.0	0.5	0.7	1.5	0.5	1.0	
SI-80L	1.7	2.1	1.7	1.5	1.9	1.7	
Denacol EX-201						77.9	
Celoxide 2021p						19.5	
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0051】（実施例17）表3に示されるように、レゾルシンジグリシジルエーテル〔デナコールEX-201（ナガセ化成工業社製製品名）〕79.9重量部およ

びセロキサイド2021P〔ダイセル化学工業（株）製商品名：脂環式エポキシ樹脂3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボ

キシレート] 19.5重量部に対し、サンエイドSI-80L〔三新化学(株)製商品名:カチオン系熱・光重合開始剤;一般式I〕1.70重量部、DAICAT-11〔ダイセル化学工業(株)製商品名:光カチオン重合開始剤;カチオン系光重合開始剤〕1.0重量部を配合し感光液とし、実施例12と同様の条件にて試験を行った。結果は表2にまとめた。

【0052】(比較例3)アクリレートを用いた系として、比較を行った。ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル樹脂〔旭チバ(株)社製:商品名アラルダイトA ER-260〕75.8重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート〔東京化成(株)社製:試薬〕10.2重量部、およびテトラヒドロフルフリルアクリレート〔和光純薬(株)社製:試薬〕9.1重量部に対し、IRGACURE 2959(チバガイギー社製商品名:ラジカル光開始剤)2.7重量部、UVI-6990(ユニオンカーバイド社製商品名:光カチオン重合開始剤)2.1重量部を配合し感光液とした。実施例12と同様の条件にて試験を行った。

【0053】

【発明の効果】1)可視領域の光エネルギーで樹脂硬化をトリガして、樹脂の硬化エネルギーに基づき連鎖的に深部まで硬化できる。

2)樹脂成形物中に、フィラーや強化繊維等エネルギー線を遮蔽する素材が含有される樹脂の硬化熱はこれを取り込むから、その障害作用の影響を受けない。従って、これを含有する場合も深部乃至陰部まで連鎖的に硬化可能になる。

3)可視光であるから、上記作用のトリガとなるエネルギーは人体に無害である。従って、人体保護の為に格別の設備を要せず、取扱容易である。

4)325nm He-Cd レーザー光エネルギーで樹脂硬化をトリガして、樹脂の硬化エネルギーに基づき連鎖的に深部まで硬化できる。

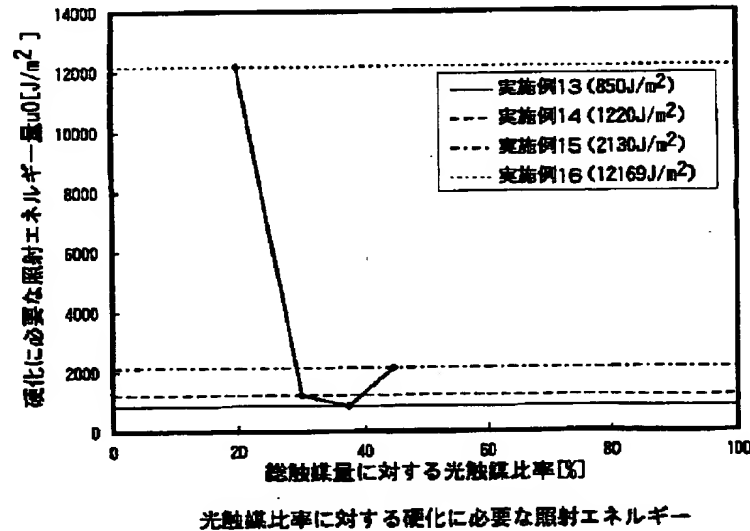
5)微細な造形物を作成する事ができ、造形物ポストベイク後の耐熱性は200℃を越える。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例13～16における光触媒比率に対する硬化に必要な照射エネルギーの関係を示すグラフ。

【図2】実施例12において得られた感光液の特性を試験するため波長325nmのHe-Cd レーザ光のレーザパワーを変化させてレーザ走査を行い硬化部分の高さを実測することにより得られた感光液の臨界硬化エネルギーの密度との関係を示すワーキングカーブ(実測値)。

【図1】



【図 2】

